UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN MAGNETISMUS DES NICKELAMALGAMS.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT

VON

HERMANN WÜNSCHE

AUS DRESDEN.

LEIPZIG,

JOHANN AMBROSIUS BARTH.

1901.

Referent: Herr Prof. Dr. R. Wachsmuth.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINER MUTTER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549202_0050

Einleitung.

Eisen- und Kobaltamalgam sind bereits früher hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht worden. Auf die Magnetisirbarkeit des festen, sowie des flüssigen Eisenamalgams und namentlich auf den remanenten Magnetismus desselben hat zuerst Joule[1]) hingewiesen. Nach ihm soll das Eisen im Amalgame seinen Magnetismus fast ungeändert beibehalten. Ein sehr „verdünntes" Eisenamalgam wurde auch von Quincke[2]) gelegentlich seiner Versuche mit der Steighöhenmethode untersucht. Auf seine Messungen nahm später wieder H. E. J. G. du Bois[3]) Bezug. Er fand, dass in einem magnetischen Felde von der Ordnung 10000 das Amalgam, trotz seines verhältnismässig spärlichen Eisengehaltes, der magnetischen Sättigung nahe sei, während bei einer Eisenchloridlösung, welche 8 Massenprocente chemisch gebundenen Eisens enthielt, die Intensität der Magnetisirung noch proportional der Feldstärke blieb. Diese interessante Thatsache der Maximalmagnetisirung würde nichts Befremdendes haben, wenn man das Eisen im Amalgame nicht als gelöst, sondern nur als fein verteilt ansehen würde, da auch für Feilspäne und Eisenpulver, welche in Wachs oder Fett fein verteilt waren, ein Maximum der Magnetisirung wiederholt beobachtet worden ist. H. du Bois wirft daher die Frage nach der physikalisch-chemischen Zusammensetzung des Eisenamalgams auf und empfiehlt zur Beantwortung derselben ausgedehntere Untersuchungen, eventuell auch des Kobalt- und des Nickelamalgams. Derartige Untersuchungen, allerdings nur solche von Eisen-

1) Joule, Reprint scientific Papers **1.** p. 331 u. 491. London 1884.
2) G. Quincke, Wied. Ann. **24.** p. 377. 1885.
3) H. du Bois, Wied. Ann. **35.** p. 155. 1888.

und Kobaltamalgamen, hat H. Nagaoka[1]) veröffentlicht. Er erhielt folgende Resultate. Eisen- und Kobaltamalgam sind bei gewöhnlicher Temperatur stark magnetisch. Der Magnetismus, der bei Feldstärken bis zu 3000 Einheiten gemessen wurde, nimmt proportional der magnetisirenden Kraft und dem Eisen- bezw. Kobaltgehalte zu. Ferner zeigte sich bei allen untersuchten Amalgamen ein remanenter Magnetismus. Bei Temperaturerniedrigung nimmt die Magnetisirbarkeit und der remanente Magnetismus ab.

Ueber die Amalgame selbst existirt eine sehr umfangreiche Literatur[2]), trotzdem ist die Frage, ob die Quecksilberlegirungen Gemische oder chemische Verbindungen sind, mit genügender Sicherheit noch nicht beantwortet worden. Besonders gegen die Auffassung, dass die Amalgame chemische Verbindungen sind, spricht die Thatsache, dass man aus Amalgamen, die überschüssiges Quecksilber enthalten, durch allmähliches Verdunsten desselben, Amalgame von einer bestimmten Zusammensetzung nicht erhalten kann, da schon bei Temperaturen, welche den Siedepunkt des Quecksilbers nur wenig übersteigen, fast sämtliches Quecksilber entweicht. Dagegen kann man durch Anwendung eines hohen Druckes Quecksilber bezw. ein sehr verdünntes Amalgam auspressen.

Trotzdem nun auch Eisen- und Kobaltamalgam dieselben Eigenschaften aufweisen, sind sie doch kaum als mechanische Gemenge, sondern als chemische Verbindungen aufzufassen, da sonst die relativ starke Abnahme der Magnetisirbarkeit unerklärlich wäre, welche bei tiefen Temperaturen eintritt und bei metallischem Eisen bezw. Kobalt in dieser Weise sich nicht zeigt.

I. Eigenschaften des Nickelamalgams.

Bei dem Nickelamalgame kann man, nach meiner Meinung, mit Bestimmtheit eine chemische Verbindung von Nickel und Quecksilber annehmen, da der Magnetismus dieses Amalgams so ausserordentlich gering ist. Wäre das Nickel im Quecksilber nicht wirklich gelöst, sondern in freiem Zustande darin

1) H. Nagaoka, Wied. Ann. 59. p. 66. 1896.
2) H. v. Fehling, Handwörterbuch der Chemie 5. p. 1117.

enthalten, so müsste der Magnetismus des Nickelamalgams doch wenigstens einigermaassen im Verhältnis zum Nickelgehalte desselben stehen, was aber durchaus nicht der Fall ist.

Ueber den Magnetismus des Nickelamalgams ist bis jetzt noch nichts Genaueres berichtet worden. Gelegentlich der Darstellung und Untersuchung von Amalgamen hat Schumann[1]) in einer diesbezüglichen Arbeit auch das Nickelamalgam mit erwähnt. Er erhielt dasselbe durch Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Nickelchlorür, sowie durch Fällung von Nickel aus solcher Lösung durch Zinkamalgam. Er beschreibt es als eine wenig kohärente, brüchige, glanzlose Masse von grauer Farbe, *welche der Magnet nicht anzog;* nach 3 Tagen war das Amalgam beim Liegen an der Luft in Quecksilber, Nickel und Oxyde des Nickels zerfallen.

Im Gegensatze hierzu ergab die genauere Untersuchung, dass das Amalgam eine Magnetnadel schwach anzog, sich also doch als magnetisch erwies. Waren die Amalgame sehr „verdünnt", d. h. enthielten sie nur einen geringen Procentsatz von Nickel, so konnte eine Anziehung der Magnetnadel nicht mehr bemerkt werden; wurden sie dagegen in ein kurzes Glasrohr gebracht, welches zwischen den Polen eines Elektromagneten (Feldstärke ca. 5000) an einem dünnen Faden drehbar aufgehangen war, so stellte sich der Amalgamcylinder beim Erregen des Magneten lebhaft in Richtung der Kraftlinien ein. Das Amalgam zeigte sich also auch in verdünntem Zustande paramagnetisch. Bei diesen rein qualitativen Untersuchungen wurde sorgfältig darauf geachtet, dass die paramagnetische Einstellung nicht etwa von dem Glasrohr oder dem die Enden desselben verschliessenden Siegellack herrührte. Um ganz sicher zu gehen, wurde deshalb ein schwach diamagnetisches Glasrohr benützt, welches sich, ohne Amalgam, sichtbar schräg zur Kraftlinienrichtung einstellte. Die Grenze der Magnetisirbarkeit scheint bei einem Amalgam von 0,2 Proc. Nickelgehalt zu liegen.

Sehr erschwert werden die Untersuchungen durch die ausserordentlich leichte, in kurzer Zeit stattfindende Zersetzung des Nickelamalgams, und zwar zersetzen sich die concentrirteren

1) Schumann, Wied. Ann. **43.** p. 111. 1891.

Amalgame schneller als die verdünnteren. Bei den festen Amalgamen kann man mitunter schon nach 2 Stunden bemerken, wie an der Oberfläche kleine Quecksilberkügelchen hervortreten; nach 2—3 Tagen waren die Amalgame beim Liegen an der Luft mehr oder weniger vollkommen in Quecksilber, Nickel und Oxyde des Nickels zerfallen. Die Zersetzung des Amalgams wird durch den Sauerstoff der Luft, besonders wenn diese feucht ist, hervorgerufen.

Bewahrt man das Nickelamalgam unter Luftabschluss auf, oder verschliesst es in eine mit Wasserstoff gefüllte Röhre, so erfolgt keine Zersetzung. Ebenso halten sich die Amalgame unter ausgekochtem Leinöl lange Zeit, doch findet hierbei immer eine, wenn auch nur geringe Zersetzung statt. Es wurde gefunden, dass die beste Aufbewahrungsart die ist, die Amalgame in ein unten zugeschmolzenes Glasrohr zu stopfen und die der Luft ausgesetzte Amalgamoberfläche durch Siegellack, Leinöl oder Paraffin von dieser abzuschliessen.

Erhitzt man das Nickelamalgam, so ist von einem wirklichen Schmelzen desselben mit nachher wieder eintretender Erstarrung nichts zu bemerken; vielmehr zersetzt sich dasselbe sehr rasch, indem Quecksilber verdampft und Nickel bezw. Oxyde desselben zurückbleiben. Dasselbe findet auch beim Erhitzen im Wasserstoffstrom statt, nur bilden sich hierbei naturgemäss keine Oxyde. Diese Eigenschaft des Nickelamalgams eignet sich sehr gut zur Analyse desselben.

Um die Zusammensetzung zu untersuchen, wurde ein vorher genau abgewogenes Quantum Amalgam im Wasserstoffstrome erhitzt. Das Quecksilber destillirte leicht ab, während metallisches Nickel in Gestalt eines zusammenhängenden festen Rückstandes zurückblieb, aus dessen Gewicht sich dann der procentualische Nickelgehalt ohne weiteres berechnen lässt. Um die Quecksilberdämpfe unschädlich zu machen, ist die in nachstehender Fig. 1 dargestellte Anordnung getroffen worden.

In eine gebogene Glasröhre wurde an die Stelle *b* das Amalgam gebracht, und bei *a* ein Wasserstoffstrom eingeleitet. Derselbe riss die Quecksilberdämpfe mit sich fort, die sich an der kälteren Stelle *c* des Rohres zu kleinen Quecksilberkügelchen condensirten, welche dann von selbst in eine mit Wasser gefüllte Flasche *F* rollten. Der Wasserstoff trat bei *d* wieder

aus der Flasche heraus. Das abdestillirte Quecksilber enthielt keine oder nur äusserst geringe Spuren von Nickel, die bei der Berechnung vernachlässigt werden können.

Die Amalgame wurden durch Elektrolyse dargestellt. Als Elektrolyt diente Nickelsulfat in neutraler oder saurer Lösung; hauptsächlich erwies sich aber eine Lösung von Nickelsulfat, Ammoniumsulfat, Ammoniak und Wasser als vorteilhaft, und zwar schon aus dem Grunde, weil es nicht möglich war, ein vollständig chemisch reines Nickel oder Nickelsulfat zu bekommen. Das käufliche „chemisch reine" Nickel oder Nickelsulfat enthielt immer geringe Spuren von Eisen. Aus saurer

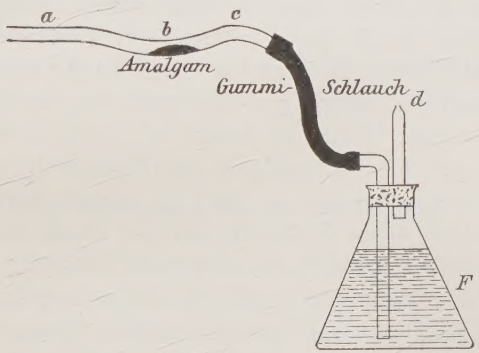

Fig. 1.

oder neutraler Lösung würde sich aber auch Eisen ausscheiden, sich also gleichzeitig Eisenamalgam bilden, durch Ammoniak dagegen wird Eisen ausgefällt. Als Anode wurde teils ein Nickelcylinder, teils ein Platinblech benützt, als Kathode Quecksilber, welches sich in dünner Schicht auf dem Boden eines Becherglases befand und mit einem isolirten Zuleitungsdraht in Contact stand. Auf diese Weise konnten zwar feste, zusammenhängende, aber keine harten Amalgame dargestellt werden, wenigstens waren diese dann nicht homogen. Ein hartes Amalgam bildete sich bei Elektrolyse einer wässerigen Lösung von gleichen Gewichtsteilen Nickelsulfat und Quecksilberchlorid.

Bei den verschiedenen so dargestellten Amalgamen ist die sehr bemerkenswerte Thatsache zu constatiren, dass die Magnetisirbarkeit der Amalgame nicht immer direct propor-

tional ihrem Nickelgehalte war. Mitunter erwiesen sich Amalgame, die wenig Nickel enthielten, magnetischer als solche von höherem Nickelgehalte. Worauf diese sonderbare Erscheinung zurückzuführen ist, glaube ich mit ziemlicher Sicherheit erklären zu können. Es ist möglich, aber höchst unwahrscheinlich, dass die betreffenden Amalgame, bei denen sich diese Eigenschaft vorfand, ausser dem chemisch gebundenen Nickel noch solches in freiem Zustande enthielten. Eine diesbezügliche Untersuchung mit dem Mikroskope lieferte keine Resultate; das Amalgam erschien immer als eine vollkommen homogene Masse. Von grösserer Wahrscheinlichkeit ist mir dagegen die Annahme, dass die moleculare Zusammensetzung der Amalgame durch ganz geringfügige Nebenumstände bei der elektrolytischen Darstellung beeinflusst wird, und die Magnetisirbarkeit durch die Molecularstructur bedingt ist. Bestärkt in dieser Annahme wurde ich durch eine Angabe in „Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie“[1]), wonach sich z. B. ein unmagnetisches, an der Luft unveränderliches Eisenamalgam bildet, wenn Zinkamalgam mit einem Gemische von Eisenchlorür und Eisen behandelt wird, während ein magnetisches, an der Luft sich zersetzendes Eisenamalgam entsteht, bei der Behandlung von pyrophorischem Eisen mit Wasser und Quecksilberchlorid unter Zusatz von etwas metallischem Quecksilber. Man könnte diese Verschiedenheit vielleicht dadurch erklären, dass man das magnetische Eisenamalgam als ein mechanisches Gemenge, das unmagnetische als eine chemische Verbindung ansieht. Dieser Annahme steht aber wieder die Thatsache gegenüber, dass die Magnetisirbarkeit des magnetischen Eisenamalgams bei tiefer Temperatur abnimmt, während die Magnetisirbarkeit des Eisens in diesem Falle sich fast gar nicht ändert. Eine weitere Eigentümlichkeit der Nickelamalgame ist folgende. Nimmt man das Amalgam aus der elektrolytischen Lösung heraus, so bildet es, bei genügend hohem Nickelgehalte, eine fest zusammenhängende homogene Masse. Zerdrückt man dieselbe und knetet sie einige Zeit, so wird das Amalgam weich. Dabei hört man

1) Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie [Böttcher 59], [Aiken 58].

ein knirschendes Geräusch, als ob ein Nickelgerüst zerdrückt würde, oder sich kleine feste Körnchen gegeneinander rieben. Von solchen Körnchen ist aber unter dem Mikroskope weder bei dem weichen noch bei dem vorher festen Amalgame das Geringste zu bemerken, beide erscheinen auch hierbei vollkommen homogen. Bei längerem Liegen (1—2 Tage), gleichgültig ob an der Luft oder unter Luftabschluss, nimmt das Amalgam wieder eine etwas festere Form an. Bringt man das Amalgam nach dem Kneten in den Elektrolyten zurück und lässt den Strom noch 1—2 Stunden hindurchgehen, so zeigt es wieder die zuerst beschriebene feste Form. Es scheint dies Verhalten ebenfalls auf eine Veränderung der Molecularstructur hinzudeuten. Ich komme hierauf und auf die sonderbare Verschiedenheit der Magnetisirbarkeit später nochmals zurück und werde dann meine Ansicht noch weiter begründen.

II. Darstellung einiger Amalgame.

Die in dem Vorstehenden angeführten Verschiedenheiten der Amalgame lassen es geboten erscheinen, über die Herstellung einiger derselben genaue Angaben zu machen.

1. Amalgam.

Lösung: 6,2 g Nickelsulfat, chemisch rein,
20 ccm conc. Schwefelsäure,
150 ccm Ammoniak,
75 ccm dest. Wasser.

Durchmesser des Becherglases: 8 cm,
Stromstärke: 0,1 Amp.,
Spannung: Anfangs 3,1—3,2 Volt, später 3,5—3,6 Volt,
Stromdurchgang: 162 Stunden,
Anode: Nickelcylinder mit Filtrirpapier umwunden.

Das so hergestellte Amalgam wurde durch Leder gepresst, wobei Quecksilber bez. ein ganz verdünntes Nickelamalgam durchgepresst wurde, und ein matt glänzendes, knetbar festes Amalgam zurückblieb. Die Analyse ergab eine Zusammensetzung von 3,75 Proc. Ni und 96,25 Proc. Hg. Das Amalgam erwies sich schon dadurch als magnetisch, dass es

eine Magnetnadel deutlich anzog. Zwischen die Pole eines Elektromagneten (Feldstärke ca. 5000) gebracht, stellte es sich lebhaft in Richtung der Kraftlinien ein.

2. Amalgam.

Lösung: 4,47 g Nickelsulfat,
6 g Ammoniumsulfat,
60 ccm Ammoniak,
80 ccm dest. Wasser.

77 ccm von der durchfiltrirten Lösung wurden in ein cylindrisches Becherglas von 4 cm Durchmesser gegeben. Den Boden des Gefässes bedeckte vollständig eine Quecksilberschicht als Kathode, die Anode bestand aus einem Platinblech.

Stromstärke: 0,1 Amp.,
Spannung: 3 Volt,
Stromdurchgang: 7 Stunden.

Das Analgam war breiig weich, von glänzendem Aussehen und zwischen den Polen des Elektromagneten ebenfalls stark paramagnetisch; es hatte einen Nickelgehalt von 1,73 Proc.

3. Amalgam.

Lösung: 9 g Nickelsulfat,
45 g Ammoniumsulfat,
200 ccm Ammoniak,
150 ccm dest. Wasser.

Durchmesser des Becherglases: 8 cm,
Stromstärke: 1,2 Amp.,
Spannung: 3,6 Volt,
Stromdurchgang: 4 Stunden,
Temperatur: 65° C.
Anode: Platinblech.

Da durch Erwärmen Ammoniak verdunstete, wurden nach 20 Minuten und hierauf nach $1^3/_4$ Stunden zu 50 ccm Ammoniak nachgefüllt. Das Amalgam sah glänzend aus, war zähflüssig und erwies sich ebenfalls als stark paramagnetisch, etwas weniger allerdings wie das vorige. Zusammensetzung: 1,51 Proc. Ni; und 98,49 Proc. Hg.

4. Amalgam.

Zur Herstellung eines *harten* Amalgams wurden verwendet:

Lösung: 5 g Nickelsulfat,
5 g Quecksilberchlorid,
150 ccm dest. Wasser.

Anode: Platinblech,
Kathode: ein Quecksilbertröpfchen,
Stromstärke: 0,05—0,1 Amp.,
Spannung: 3,8 Volt,
Stromdurchgang: 2—3 Stunden.

Das Amalgam war stark magnetisch, von grauer Farbe und besass einen Nickelgehalt von 8,2 Proc. Bei diesem Amalgame traten schon nach 2 Stunden kleine Quecksilbertröpfen aus der Oberfläche hervor, die aber *vorher* bei einer mikroskopischen Untersuchung der zerstossenen Masse nicht zu bemerken gewesen.

5. Amalgam.

Das durch Leder hindurchgepresste Amalgam des 1. Amalgams, welches sehr verdünnt und von reinem Quecksilber kaum zu unterscheiden war, zeigte ebenfalls schwachen Paramagnetismus. Es hatte die Zusammensetzung 0,29 Proc. Ni und 99,71 Proc. Hg.

III. Magnetometrische Methode.

Dss 1. Amalgam, welches 3,75 Proc. Ni enthielt, wurde zwecks Untersuchung nach der magnetometrischen Methode in eine Glasröhre gebracht von 30 cm Länge und 0,4 cm lichtem Durchmesser. Die Versuchsanordnung war wie nachstehend angegeben (vgl. Fig. 2).

Hierbei ist: M Magnetometerspiegel, S Magnetisirungsspule, Z Amalgamcylinder, C Compensationsspule, F Ablesungsfernrohr mit Scala s, U Umschalter, A_m Ampèremeter, W_1 Flüssigkeitswiderstand (regulirbar), W_2 regulirbarer Drahtwiderstand, der nötig ist, da bei starken Strömen der Elektrolyt in W_1 sich zersetzt, I Stromquelle.

Ferner ist $OQ = 10$ cm; $OQ' = 31{,}6$ cm, d Durchmesser des Amalgamcylinders 0,4 cm.

Die Directionskraft F des Magnetometers wurde mit Hülfe der Compensationsspule gemessen. Letztere hatte einen mittleren Radius $AB = 14$ cm. Die Anzahl der Windungen q war $= 100$, der Abstand AO der Compensationsspule vom

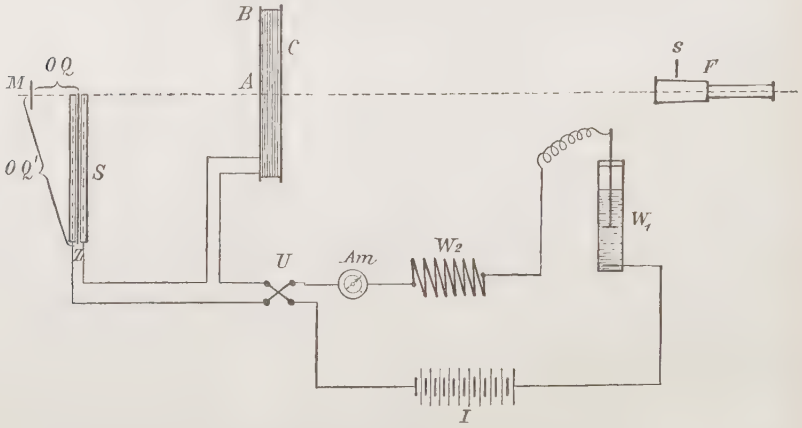

Fig. 2.

Magnetometer betrug 89 cm, der Abstand ihres Umfanges von demselben $OB = 90{,}1$ cm.

Nach Entfernung der Magnetisirungsspule S rief bei einem Strom i von 0,7 Amp. die Compensationsspule einen Magnetometerausschlag von 15,4 cm hervor.

Es ist nun[1])

$$F = \frac{2\pi i q \overline{AB^2}}{OB^3 \cdot \operatorname{tg} \alpha}$$

der Wert für den Ablenkungswinkel α bez. $\operatorname{tg} \alpha = {}^1/_{2780}$ für einen Scalenteil, denn die in mm geteilte Scala des Ablesungsfernrohres war 139 cm vom Magnetometer entfernt

$$F = \frac{2 \cdot 3{,}1416 \cdot 0{,}07 \cdot 100 \cdot 14^2 \cdot 2780}{90{,}1^3 \cdot 154},$$

$$\boldsymbol{F = 0{,}2128}.$$

Nachdem die Wirkung der Magnetisirungsspule auf das Magnetometer durch passende Einstellung der Compensationsspule aufgehoben war, wurde der Amalgamcylinder in die erstere hineingebracht. Bei einem Magnetisirungsstrome von 6 Amp.

1) J. A. Ewing, Magnetische Induction in Eisen und verwandten Metallen p. 47—51. 1892.

betrug der Magnetometerausschlag gerade 1 mm. Eine grössere Stromstärke war wegen der damit verbundenen Erwärmung der Spulen nicht zulässig. Die Erwärmung würde auch vor allen Dingen die Compensation der einen Spule durch die andere sehr erschweren. Eine Compensation der Wirkung des Erdmagnetismus fällt bei der schwachen Magnetisirbarkeit selbstverständlich fort.

Die Formel für die Intensität der Magnetisirung lautet nach Ewing:

$$J = \frac{4\, O\, \overline{Q^2} \,.\, F \,.\, \mathrm{tg}\, \alpha}{\pi\, d^2 \left\{1 - \left(\frac{O\,Q}{O\,Q'}\right)^3\right\}}.$$

Die betreffenden Werte hier eingesetzt würde für die Ablenkung des Magnetometers um 1 mm den Wert für J geben:

$$J = \frac{4 \,.\, 10^2 \,.\, 0{,}2128}{3{,}1416 \,.\, 0{,}16 \,.\, 0{,}9579 \,.\, 2780},$$

$$\boldsymbol{J = 0{,}0636}.$$

Die magnetisirende Kraft der Spule war 20,106; für 6 Amp. also 120,637. Sie berechnet sich nach der Formel

$$\frac{4\,\pi\, i\, q}{10},$$

wobei i die Stromstärke, in Ampère, und q die Anzahl der Windungen ist, die auf 1 cm der Länge der Magnetisirungsspule kommen; sie war in diesem Falle = 16.

Durch eine magnetisirende Kraft von 120,637 C.G.S.-Einheiten wird also bei einem Amalgame von 3,75 Proc. Nickelgehalt eine Intensität der Magnetisirung von 0,0636 Einheiten erzeugt, d. h. eine Susceptibilität von rund 5.10^{-4}.

Trotz dieser ganz ausserordentlich geringen Magnetisirbarkeit war aber doch noch mit Sicherheit ein verhältnismässig bedeutender Betrag von remanenten Magnetismus nachzuweisen: Das Magnetometer stellte sich nach Aufhören der magnetisirenden Kraft nicht auf Null ein, sondern erst dann, als der Amalgamcylinder aus der Magnetisirungsspule entfernt worden war. Um beim Herausziehen und Hineinbringen des Amalgamcylinders in die Magnetisirungsspule ein Verrücken desselben zu verhindern, durch welches ein Ausschlag des Mag-

netometers entstehen würde, wurde eine Zugvorrichtung so angebracht, dass die mit Amalgam gefüllte Glasröhre vom Beobachtungsplatze aus genau senkrecht in die Spule gesenkt, oder aus derselben herausgezogen werden konnte, eine Berührung mit der Hand somit vermieden war.

Es ist nun schon früher nachgewiesen worden,[1]) dass sehr schwach magnetisirbare Körper, z. B. verschiedene Nickel- und Eisenlegirungen durch Abkühlung auf eine niedere Temperatur in einen besseren magnetischen Zustand übergeführt werden können, dass sogar Legirungen (z. B. eine solche von 25 Proc. Ni und 75 Proc. Fe), die bei gewöhnlicher Temperatur unmagnetisch sind, durch Abkühlung magnetisch werden. Derselbe Fall war auch bei dem Nickelamalgame denkbar. Es musste daher das Verhalten desselben bei einer sehr tiefen Temperatur untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurde auf ein Glasrohr von 30 cm Länge und 1,6 cm lichtem Durchmesser eine Magnetisirungsspule gewickelt, bei der ebenfalls 16 Windungen auf 1 cm ihrer Länge kamen. Aussen wurde die Spule mit einem dicken Filzmantel umgeben. Die untere Endfläche war durch einen Holzboden abgeschlossen. Dieser sowie ein auf der oberen Endfläche aufzusetzender Holzdeckel hatten Ausbohrungen, in welche die mit Amalgam gefüllte Glasröhre passte, wodurch man erreichte, dass der Amalgamcylinder immer dieselbe Stellung dem Magnetometer gegenüber einnahm. Die magnetisirende Kraft der Spule berechnete sich unter Berücksichtigung ihrer verhältnismässig grossen lichten Weite zu 19,664 Einheiten. Durch passende Wahl des Magnetisirungsstromes wurde das magnetische Feld im Innern der Spule wieder auf 120,637 Einheiten gebracht, wie bei dem vorigen Versuche; der Ausschlag am Magnetometer, den das magnetisirte Amalgam bewirkte, betrug daher ebenfalls wieder 1 mm.

Es wurde nun der Zwischenraum zwischen dem Amalgamcylinder und der Innenwand der Magnetisirungsspule mit Kohlensäureschnee ausgefüllt. Der hierbei beobachtete Ausschlag war ganz der gleiche. Bei dieser Abkühlung des Amalgams auf ca. -78^0 konnte also weder eine Vergrösserung noch eine Verminderung des inducirten Magnetismus nachgewiesen werden.

1) J. A. Ewing, Magn. Induction etc. p. 178. 1892.

Andere Amalgame, die weniger Nickel enthielten als das eben besprochene, sind nach dieser Methode nicht untersucht worden, da ihr Magnetismus noch geringer sein würde und eine Messung desselben unmöglich wäre.

IV. Isthmusmethode.

Da durch die magnetometrische Untersuchungsmethode keine sehr bemerkenswerten Resultate, des geringen inducirten Magnetismus wegen, zu erhalten waren, wurde die von J. A Ewing und W. Low angegebene Isthmusmethode[1]) angewandt, und zwar hauptsächlich deshalb, um stärkere magnetische Felder, bis zu 4000 Einheiten, und dementsprechend höhere Werte für die Magnetisirung des Amalgams zu bekommen. Das Princip dieser Untersuchungsmethode besteht in Folgendem:

Zwischen die Pole eines kräftigen Magneten bringt man ein kleines Probestück des zu untersuchenden Metalles und zwar so, dass es gewissermaassen einen Isthmus zwischen den Polschuhen bildet. Dieser Isthmus ist mit einer Inductionsspirale umwickelt, und der inducirte Magnetismus wird dann durch die Grösse des Inductionsstromes bestimmt, der bei der Magnetisirung des betr. Metalles in der Inductionsspirale entsteht. Der Inductionsstoss selbst wieder wird durch den Ausschlag eines ballistischen Galvanometers gemessen. Damit die Magnetisirung recht gleichmässig werde, giebt man dem Probestück ungefähr die Form einer Zwirnrolle, also einer Spule, deren mittlerer Hals kurz und dünn ist, während die Enden in conische Stücke auslaufen, die mit ihren breiten Flächen die Polschuhe des Elektromagneten bedecken. Ueber den kurzen Hals der Spule werden dann die Inductionswindungen gelegt.

Es war eigentlich zu erwarten, dass die Isthmusmethode für die magnetische Untersuchung des so sehr schwach magnetischen Nickelamalgams sich nicht besonders eignen würde, da sie hauptsächlich Anwendung gefunden hat, um die magnetische Sättigung von Eisen, Kobalt und Nickel nachzuweisen, wobei grosse Genauigkeit und Empfindlichkeit nicht gefordert wird. Der Unterschied der Magnetisirbarkeit von Eisen und von Nickelamalgam ist jedoch ausserordentlich gross. Bei einer

1) J. A. Ewing, l. c. p. 130.

magnetisirenden Kraft von 120 C.G.S.-Einheiten wird z. B. bei dem 3,75 proc. Nickelamalgame eine Magnetisirungsintensität von 0,06 Einheiten erzeugt, bei Eisen dagegen eine solche von 1430, das ist also 24 000 mal so viel. Wenn trotzdem die Isthmusmethode angewendet wurde, so geschah dies in der Erwartung, durch vollständige Compensirung des Ausschlages, welcher von der Isthmusspule allein herrührt, durch Erhöhung ihrer Windungsanzahl und durch grosse Entfernung des Ablesungsfernrohres vom Galvanometerspiegel die Empfindlichkeit hinreichend zu erhöhen.

Bei der Untersuchung eines festen Metalles nach dieser Methode kann man sich die Isthmusspule auf der Drehbank zurecht drehen, dagegen muss man sich für das knetbar feste Nickelamalgam eine entsprechende Hohlform herstellen. Dieselbe wurde zusammengelötet aus sehr dünnem Kupferblech von 0,3 mm Dicke in Form zweier Trichter, die durch einen kurzen Cylinder miteinander verbunden waren. Der Hals der Spule wurde mit einer Spirale von 40 Windungen aus dünnem Kupferdraht umwickelt. Um diesen Doppeltrichter, der sehr dünnwandig und deshalb leicht verbiegbar war, eine feste Form zu geben füllt man den äusseren Zwischenraum zwischen den conischen Enden mit Wachskitt aus und erhält so eine sehr feste, unveränderliche Hohlform. Die Innenseite des Doppeltrichters wurde mit Metalllack bestrichen, um zu verhindern, dass das Nickelamalgam mit dem Kupfer an der Berührungsstelle Kupferamalgam bilde. Die Grössenverhältnisse des beschriebenen Doppeltrichters sind in vorstehender Fig. 3 in Millimetern angegeben.

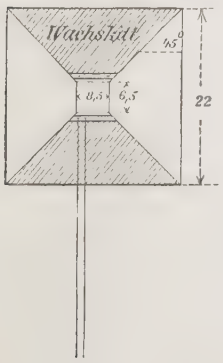

Fig. 3.

Die Versuchsanordnung ist aus umstehender Figur 4 ersichtlich.

A B sind die cylindrischen Polschuhe eines Elektromagneten, *G* ein ballistisches Galvanometer. Die Stärke des magnetischen Feldes wurde aus dem Widerstande einer Wismutspirale berechnet; sie betrug bei einem Magnetisirungsstrome von 10 Amp. 4200 Einheiten. Die Umwicklung des Spulen-

halses war direct mit dem ballistischen Galvanometer G verbunden. Den Inductionsstoss der Isthmusspule an und für sich vollkommen zu beseitigen gelang nach verschiedenen vergeblichen Versuchen schliesslich auf folgende Weise. Ueber den Umfang des Doppeltrichters S wurden 4 Windungen dünnen Kupferdrahtes gewickelt und diese Spirale ebenfalls mit dem Galvanometer verbunden. In den Schliessungskreis der letzteren war noch ein regulirbarer Widerstand R eingeschaltet. Durch passende Wahl desselben konnte der Inductionsstoss der äusseren Spule vollkommen dem der inneren gleich gemacht, und da durch entsprechende Schaltung die Inductionsströme

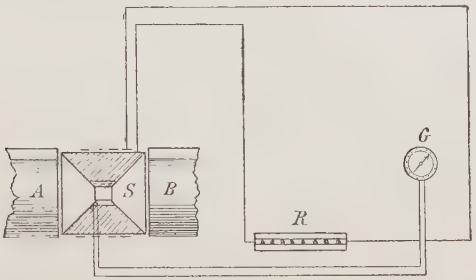

Fig. 4.

einander entgegengesetzt waren, eine vollkommene Compensirung herbeigeführt werden. Die magnetische Induction wurde hierbei nicht durch Herausziehen des Doppeltrichters aus dem magnetischen Felde bestimmt, sondern durch Aenderung dieses Feldes durch Oeffnen, Schliessen, Schwächen und Verstärken des Magnetisirungsstromes. Die Compensirung blieb auch bei Aenderung der Feldstärke bestehen.

Bei der Füllung des Doppeltrichters mit einem frisch hergestellten 3,6 proc. Amalgame bekommt man nun zwar einen Ausschlag, doch betrug derselbe bei der höchsten Feldstärke von 4200 Einheiten, die zu erreichen war, noch nicht ganz 1 mm, trotzdem die in mm geteilte Scala des Ablesungsfernrohres 3,8 m vom Galvanometerspiegel entfernt war. Von einer Berechnung musste deshalb abgesehen werden. Bei einer allmählichen Verringerung der magnetisirenden Kraft von 4200 auf 800 Einheiten nahm auch der inducirte Magnetismus ab, wie durch das Kleinerwerden des Galvanometerausschlages zu bemerken war; bei 800 Einheiten war derselbe $= 0$.

V. Zugkraftmethode.

Magnetische Messungen mit der eben beschriebenen Methode anzustellen erschien völlig aussichtslos, wenn überhaupt nicht unmöglich. Mit besserem Erfolge wurde daher eine andere Methode angewendet, nämlich die Bestimmung des Magnetismus aus der magnetischen Zugkraft.

St. Meyer hat zuerst magnetische Messungen an paramagnetischen Salzen der Eisengruppe auf diese Weise vorgenommen. An das eine Ende des Waagebalkens einer vollkommen eisenfreien chemischen Waage hing er ein cylindrisches Glasrohr, in welches er die Metallsalze hineinfüllte, so auf, dass das untere Ende desselben sich in der Mitte der Verbindungslinie zweier Magnetpole befand. Die Waage wurde austarirt und der Zug bez. der Auftrieb im magnetischen Felde durch Aufsetzen von Gewichten gemessen. Aus dem Gewichte wurde dann die Susceptibilität $\varkappa$ der Metallsalze nach der von ihm angegebenen Formel[1])

$$\varkappa = \frac{2\,g\,p}{M^2 . q}$$

berechnet. Hierbei ist $g = 981$ cm, p Zugkraft in g, M^2 Feldstärkequadrat, q Querschnitt des Rohres in cm^2.

Eine eisenfreie chemische Waage stand nun leider nicht zur Verfügung. Es wurde daher an Stelle dieser eine Jolly'sche Federwaage benützt. Durch einen regulirbaren Widerstand konnte der Magnetisirungsstrom eines Elektromagneten von 0 bis 10,5 Amp. abgestuft werden. Er wurde an einem Präcisionsampèremeter von Siemens & Halske abgelesen. Zwischen den Polen des Elektromagneten hing der Amalgamcylinder an der Jolly'schen Federwaage, und zwar befand sich das untere Ende desselben genau in der Mitte zwischen den Magnetpolen. Diese Stellung konnte durch ein Papierfähnchen genau abgelesen werden, welches sich in einem in mm geteilten Spiegelglasstreifen spiegelte, der in das Stativ der Federwaage eingelegt war. Beim Erregen des Elektromagneten wurde der Amalgamcylinder verhältnismässig stark in das magnetische

1) St. Meyer, Wied. Ann. 67. p. 709. 1899.

Feld hineingezogen. In dem Stativ der Waage war der Stab, welcher die Messingfeder trug, verschiebbar. Dieser wurde dann soweit herausgezogen, bis das Papierfähnchen dieselbe Stellung wie vor der Erregung des magnetischen Feldes anzeigte. Wurde nun der Strom wieder unterbrochen, so schnellte der Amalgamcylinder in die Höhe. Die neue Einstellung wurde ebenfalls mit möglichster Genauigkeit abgelesen, und der Unterschied zwischen dieser und der vorigen in mm ausgedrückt. Der Verlängerung der Feder um 1 mm entsprach eine Zugkraft von 0,03 g. Durch Multiplication des in mm abgelesenen Zuges mit diesem Factor erhielt man die Zugkraft in g, welche durch das magnetische Feld auf das Amalgam ausgeübt wurde Es fragte sich nun, wie lang der Amalgamcylinder sein müsste, damit eine Wirkung des Magnetfeldes auf sein oberes Ende ausgeschlossen war. Zu diesem Zwecke wurde an das untere Ende der Feder eine kleine Messingschale gehangen und auf diese ein Amalgamklumpen von ca. 25 g Gewicht gelegt. Es ergab sich, dass bei 10 cm Entfernung desselben von der Mitte der Magnetpole eine ablesbare Zugkraft nicht mehr zu constatiren war. Die Amalgame wurden daher in ein sehr dünnwandiges cylindrisches Glasrohr von 10,5 cm Länge und einer lichten Weite von 4,7 mm gebracht, und um vollkommen gleiche Versuchsbedingungen zu haben, wurde bei allen Untersuchungen dasselbe Glasrohr benutzt. Waren die Amalgame fest, so brauchte das untere Ende desselben nicht verschlossen zu werden andernfalls wurde dasselbe mit Siegellack derartig abgeschlossen, dass im Innern des Glasgefässes ein ebener Boden entstand.

Es wäre nun sehr umständlich und würde auch bedeutende experimentelle Schwierigkeiten machen, wenn man nach jeder Messung der Zugkraft das dazu gehörige magnetische Feld bestimmen wollte; deshalb wurde vorher die Feldstärke des Elektromagneten bei verschiedenen Stromstärken gemessen und nachher, bei den Zugkraftbestimmungen, durch passende Wahl der Stromstärke, die durch das Präcisionsampèremeter mit hinreichender Genauigkeit gemessen werden konnte, die magnetischen Felder gewissermaassen eingestellt. Die Feldstärken wurden wieder aus dem Widerstande einer Wismutspirale gemessen und zwar waren sie für die verschiedenen Stromstärken folgende:

Stromstärke	Kraftlinien-zahl	Stromstärke	Kraftlinien-zahl
0,5 Amp.	1400	4 Amp.	7050
1	3000	5	7400
1,5	4200	6	7700
2	5100	8	8000
3	6350	10,3	8200

Die vorherige Bestimmung der Feldstärken mit der Wismutspirale würde allerdings unrichtige Resultate liefern, wenn der in das magnetische Feld gebrachte Körper sehr stark magnetisch wäre. Er würde dann durch seinen Magnetismus das magnetische Feld selbst wieder verändern; bei dem so ausserordentlich schwach magnetischen Nickelamalgame ist dies jedoch ausgeschlossen. Da die Zugkraftmethode auch bei verdünnten Amalgamen noch magnetische Messungen zulässt, erschien es wünschenswert, solche an verschieden procentigen Amalgamen vorzunehmen. Es wäre nun am einfachsten gewesen, sich solche Amalgame dadurch herzustellen, dass man von einem Amalgame von bestimmter Zusammensetzung ausgeht und dieses durch Verdünnen mit einer vorher berechneten Menge Quecksilber in die gewünschte Zusammensetzung überführt, allein es ist zu befürchten, und soll auch später nachgewiesen werden, dass hierbei eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung des Amalgams stattfindet, die auch die Magnetisirbarkeit desselben bedeutend ändert. Es blieb daher nichts weiter übrig, als die Amalgame jedesmal durch Elektrolyse herzustellen.

Es war nun beobachtet worden, dass bei einer elektrolytischen Lösung von bestimmter Zusammensetzung und bei hinreichend langem Stromdurchgange alles Nickel aus der Lösung quantitativ ausgeschieden wird, sodass auch durch Zusatz von Schwefelammonium (ein sehr empfindliches Reagens) zu der zurückgebliebenen, farblos gewordenen Lösung weder eine Braunfärbung noch ein Niederschlag erhalten werden konnte, welche bei Anwesenheit von Nickel, wenn auch nur von Spuren desselben, sicher eintreten würde. Aus dem Gewichte der Nickelsulfatkrystalle kann man deren Nickelgehalt in Grammen berechnen, ebenso findet man durch Rechnung die zu einer

bestimmten Zusammensetzung nötige Gewichtsmenge Quecksilber. An einem Beispiele sei dies noch näher erläutert:

Es soll z. B. ein $2^1/_2$ procentiges Amalgam dargestellt werden: Die verwandten Nickelsulfatkrystalle gehörten ihrer Form nach dem rhombischen System an, besassen daher 7 Molecüle Krystallwasser. Es verhält sich nun:

$$NiSO_4 : Ni = 280{,}8 : 58{,}8,$$

1 g Ni würde in x g $NiSO_4$ enthalten sein, also:

$$280{,}8 : 58{,}8 = x : 1,$$

$$x = 4{,}776 \text{ g}.$$

2,5 g Ni sind daher in $4{,}776 \cdot 2{,}5 = 11{,}94$ g $NiSO_4$ enthalten. In einem 2,5 proc. Amalgame würde sich verhalten

$$Hg : Ni = 97{,}5 : 2{,}5$$

und

$$Hg : NiSO_4 = 97{,}5 : 11{,}94.$$

Zur Herstellung des Amalgams sollen aber nur 25 g Hg gebraucht werden, demnach ist:

$$97{,}5 : 11{,}94 = 25 : x,$$

$$x = 3{,}0615 \text{ g } NiSO_4.$$

3,0615 g Nickelsulfat müssen daher in der elektrolytischen Lösung vorhanden sein, wenn bei 25 g Quecksilber als Kathode sich ein 2,5 proc. Amalgam bilden soll.

Probe: $NiSO_4 : Ni = 3{,}062 : x,$

$$x = 0{,}641 \text{ g Ni}.$$

Gewicht des Amalgams: 25 g Hg + 0,641 g Ni = 25,641 g.

$$25{,}641 : 0{,}641 = 100 : x,$$

$$x = 2{,}5 \text{ Proc.}$$

In dieser Weise wurden sieben verschiedene Amalgame dargestellt von 0,5 bis 3,5 Proc. Nickelgehalt und dieselben sofort nach ihrer Darstellung untersucht. In nachstehender Tabelle I ist die Zusammensetzung der betreffenden elektrolytischen Lösungen angegeben. Die Lösungen wurden in ein Becherglas gefüllt von 7,7 cm Durchmesser und bei 0,3—0,2 Ampère und 3,6—3,8 Volt elektrolysirt, Stromdurchgang 15—20 Stunden. Als Anode wurde ein Platinblech benutzt, als Kathode jedesmal 25 g Quecksilber.

Tabelle I.

Nickelgehalt in Proc.	Gew. d. Nickelsulfats in g	Gew. d. Ammoniumsulfats in g	Ammoniak in ccm	Dest. Wasser in ccm	Im Amalgame enthaltenes Metall Nickel in g
0,5	0,6	9	80	250	0,13
1	1,206	9	80	250	0,25
1,5	1,818	9	80	250	0,38
2	2,437	9	85	250	0,51
2,5	3,062	9	85	250	0,64
3	3,693	9	90	250	0,77
3,5	4,335	9	95	250	0,91

Um das Quecksilber ganz genau abwiegen zu können, empfiehlt es sich, Quecksilber in ein Glasrohr zu bringen, dessen eines Ende zu einer feinen Spitze ausgezogen ist, während am anderen ein kurzer, zugebundener Gummischlauch befestigt ist. Durch Zusammendrücken bez. Loslassen desselben kann man sehr feine Quecksilbertröpfchen in das Abwägungsgefäss spritzen oder aus demselben heraussaugen.

Bei dieser Darstellung der Amalgame bildet sich neben dem Nickelamalgame gleichzeitig Ammoniumamalgam, welches in Baumform nach der Anode hin wächst. Es ist nun unbedingt nötig, den Strom zeitweilig zu unterbrechen und durch Umrühren mit einem Glasstabe das Ammoniumamalgam zu zerstören, nicht etwa, um einen Kurzschluss zu vermeiden, der eintreten könnte, wenn der Ammoniumamalgambaum die Anode berührt (die Stromstärke nimmt bei dieser Berührung nur unbedeutend zu), sondern weil sich erstens mitunter kleine Teile dieses Amalgambaumes von demselben losreissen, an die Oberfläche schwimmen und, nachdem sie dort den grössten Teil ihres Ammoniumamalgams abgegeben haben, wieder zu Boden sinken, wobei sie sich mit dem übrigen Amalgame meistens nicht mehr verbinden, an der Elektrolyse also nicht mehr teilnehmen; zweitens würde das Amalgam sehr unhomogen werden, da an den unteren Teilen des Amalgambaumes mehr Nickel aufgenommen wird als an den oberen. Das Umrühren muss aller 20—30 Minuten geschehen. Es ist deshalb nicht angängig, die Elektrolyse über Nacht weitergehen zu lassen, sondern sie muss bei Tage unter fortwährender Beaufsichtigung

vorgenommen werden. Ein Amalgam durch Elektrolyse herzustellen, welches mehr als 3,5 Proc. Nickel enthält, ist mit Rücksicht auf eine einwandsfreie nachfolgende magnetische Untersuchung nicht möglich, das Amalgam würde sehr wenig homogen und so fest sein, dass es in die Glasröhre überhaupt nicht mehr als zusammenhängende Masse hineinzubringen ist; es würde sich ferner sehr schnell zersetzen, auch vielleicht schon vorher Nickel in freiem Zustande enthalten. Ausserdem kann man nach der vorher angegebenen Darstellungsweise nur bis 1 g Metall aus der Lösung quantitativ durch Elektrolyse abscheiden. Wie die Tab. I angiebt, beträgt aber schon bei dem 3,5 proc. Amalgame das Gewicht des in demselben enthaltenen Nickels 0,91 g.

Die wirkliche procentualische Zusammensetzung der so dargestellten Amalgame stimmte mit der vorher berechneten sehr genau überein. So wurden z. B. 17,33 g eines 1 proc. Amalgams nach der früher beschriebenen Weise im Wasserstoffstrome analysirt. Es ergab sich ein Nickelgehalt von 0,1730 g statt 0,1733 g, den das Amalgam nach der Berechnung hätte haben müssen.

Die Ergebnisse, welche bei der Untersuchung der Zugkraft verschieden procentiger Amalgame in das magnetische Feld erhalten wurden, sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle II.

Kraftlinienzahl	Zugkraft der Amalgame in g						
	(1) 0,5 %	(2) 1 %	(3) 1,5 %	(4) 2 %	(5) 2,5 %	(6) 3 %	(7) 3,5 %
1400	0,015	0,024	0,048	0,060	0,090	0,117	0,165
3000	0,021	0,075	0,102	0,180	0,240	0,330	0,480
4200	0,042	0,099	0,213	0,300	0,405	0,576	0,780
5100	0,072	0,150	0,249	0,420	0,540	0,780	1,080
6350	0,090	0,210	0,381	0,540	0,750	1,080	1,470
7050	0,120	0,243	0,430	0,600	0,822	1,200	1,695
7400	0,123	0,246	0,450	0,645	0,885	1,260	1,800
7700	0,126	0,270	0,459	0,660	0,915	1,350	1,890
8000	0,141	0,279	0,471	0,690	0,960	1,410	1,980
8200	0,150	0,282	0,489	0,705	1,02	1,461	2,055
Consistenz der Amalgame	leicht flüssig	dick-flüssig	zäh-flüssig	sehr zäh-flüssig	schlammig	breiig	knetbar fest

Trägt man die Werte für die magnetischen Felder auf der Ordinatenaxe und die für die betreffenden Zugkräfte auf der Abscissenaxe auf, so erhält man die in Fig. 5 stärker gezeichneten Curven.

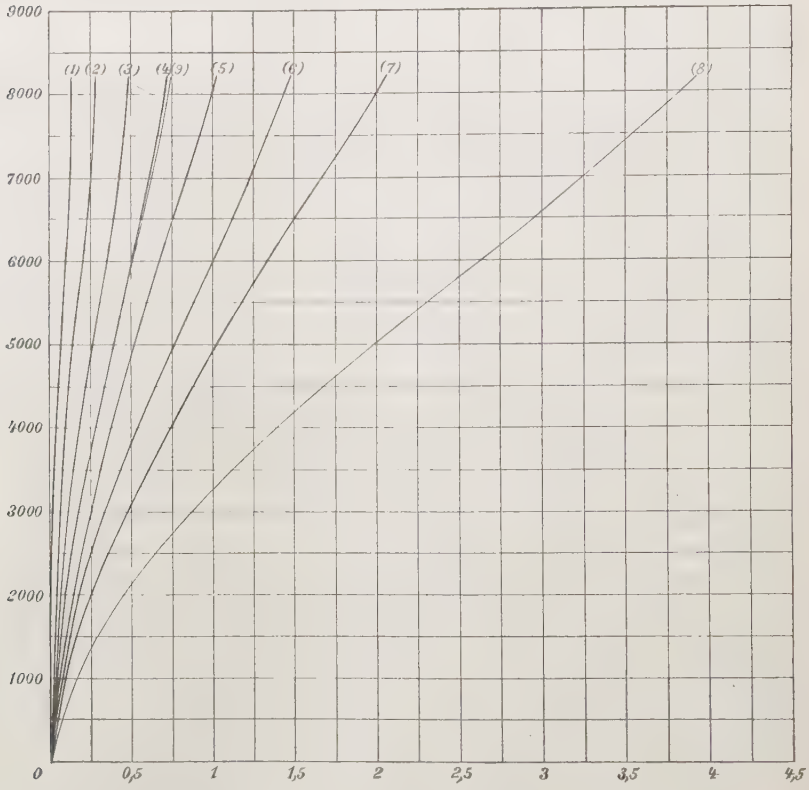

Fig. 5.

Abhängigkeit der Zugkraft von der Feldstärke
(p. 25, Tab. II; p. 27, Tab. III; p. 28, Tab. IV).

Bei der Untersuchung des 3,5 proc. Nickelamalgams wurde nun ein höchst sonderbares Resultat erhalten. Es bildete sich bei gleicher Darstellungsweise, wie ausdrücklich hervorgehoben werden soll, das eine Mal ein Amalgam, welches die in Tab. II verzeichneten Werte für die Zugkräfte aufwies, das andere Mal ein Amalgam, bei dem die in Tab. III, Columne I ver-

zeichneten Zugkräfte gefunden wurden. Columne II wiederholt die entsprechenden Werte der Tab. II.

Tabelle III.

Kraftlinienzahl	I. (8) 3,5 proc. Amalgam	II. (7) 3,5 proc. Amalgam
1400	0,255 g	0,165 g
3000	0,852	0,480
4200	1,521	0,780
5100	2,040	1,080
6300	2,820	1,470
7050	3,210	1,695
7400	3,420	1,800
7700	3,570	1,890
8000	3,810	1,980
8200	3,945	2,055
Consistenz der Amalgame	bröcklig fest	knetbar fest

In Fig. 5 entspricht dieses Amalgam der schwächer gezeichneten Curve (8). Vergleicht man die für diese gleichprocentigen Amalgame gefundenen Zugkräfte miteinander, so findet man, dass sie sich bei den höheren Feldstärken wie 1 : 2 verhalten. Es ist fünfmal ein 3,5 proc. Amalgam hergestellt worden (von diesen waren drei „stark“ und zwei „schwach“ magnetisch), immer wurde aber gefunden, dass das stärker magnetische Amalgam mit geringen Abweichungen die doppelte Zugkraft hatte, wie das schwächer magnetische. Ferner ist zu bemerken, dass das erstere immer härter war als das letztere Amalgam, das eine war bröcklig fest, das andere knetbar fest. Diese Regelmässigkeit und die Verschiedenheit der Consistenz bei gleichem Procentgehalte und gleicher Darstellungsweise sind, nach meiner Meinung, nur durch die Annahme zu erklären, dass, wie schon früher bemerkt wurde, durch zufällige, willkürlich nicht zu erreichende Nebenprocesse bei der Elektrolyse eine Aenderung der Molecularstructur des Amalgams verursacht wird, die auch den Magnetismus desselben verändert. Bei den 0,5- bis 3 proc. Amalgamen ist eine derartige Aenderung des Magnetismus nicht gefunden worden, trotzdem, der Verschiedenheit des 3,5 proc. Amalgams wegen, jedes einzelne

2—3 mal dargestellt und untersucht wurde. Abweichungen der Werte für die Zugkräfte von Amalgamen gleichen Nickelgehaltes waren allerdings auch hierbei zu constatiren, aber sie waren sehr gering, und die in Tab. II aufgeführten Zahlen haben sich aus der vollkommenen Uebereinstimmung der Zugkräfte je zweier gleichprocentiger Amalgame ergeben.

Verdünnt man das 3 proc. Amalgam mit Quecksilber zu einem 1,5 proc. und untersucht dessen Magnetismus, so erhält man hierbei Werte für die Zugkraft, die weit höher sind als die des durch Elektrolyse dargestellten Amalgams von derselben Zusammensetzung. In der Tab. IV sind diese Werte zur Vergleichung zusammengestellt, die schwächere Curve (9) in Fig. 5 bezieht sich auf jenes Amalgam.

Tabelle IV.

Kraftlinienzahl	1,5 proc. Amalgam (3) durch Verdünnung hergestellt	1,5 proc. Amalgam (9) durch Elektrolyse hergestellt
1400	0,060	0,048
3000	0,180	0,102
4200	0,291	0,213
5100	0,390	0,249
6350	0,555	0,381
7050	0,615	0,430
7400	0,645	0,450
7700	0,690	0,459
8000	0,705	0,471
8200	0,720	0,489

Dieselbe Zunahme der Magnetisirbarkeit zeigt sich regelmässig bei den Amalgamen, die durch Verdünnen eines höher procentigen Amalgams mit Quecksilber erhalten wurden, ebenso findet man, dass die Consistenz der ersteren durchgängig fester ist, als die der gleichprocentigen, durch Elektrolyse dargestellten Amalgame. Diese Verschiedenheit der Eigenschaften bei gleichem Procentgehalte beweisen, dass durch Zusatz von Quecksilber die chemische Zusammensetzung des Amalgams geändert wird; ob hierbei eine Dissociation oder eine Ausscheidung von Nickel mit nachfolgender Wiederauf-

lösung desselben, also eine Aenderung der molecularen Zusammensetzung stattfindet, ist eine schwer zu beantwortende Frage. Da jedoch ein sichtbarer Zerfall bez. eine Ausscheidung von Nickel nicht zu bemerken ist, und bei einer Zersetzung die Consistenz eher weicher wie fester werden müsste, weil sich ein verdünnteres Amalgam mit darin enthaltenen freiem Nickel bilden würde, so scheint eine Aenderung der Molecularstructur wahrscheinlicher. Bei der Elektrolyse kommt es nun mitunter vor, dass sich in der Quecksilberschicht der Kathode an manchen Stellen Klumpen von höherprocentigen Amalgamen bilden, wenn das Quecksilber nicht häufig genug umgerührt wird. Ein derartiges Amalgam müsste dann bei der magnetischen Untersuchung einen stärkeren Magnetismus zeigen, wie ein gleichprocentiges Amalgam, das während seiner Darstellung durch öfteres Umrühren von vornherein homogen erhalten wurde; denn bei dem ersteren würde durch das Kneten desselben nach der Elektrolyse eine Verdünnuug dieser Klumpen, also eines höherprocentigen Amalgams stattfinden. Diesbezügliche Versuche bewiesen die Richtigkeit dieser Annahme. Nicht zu grosse Verschiedenheiten des Magnetismus der Amalgame bei gleichem Procentgehalte finden hierdurch ihre Erklärung. Die sehr grosse Zunahme des Magnetismus bei dem einen 3,5 proc. Amalgame ist dagegen weder darauf zurückzuführen, dass sich in der Quecksilberschicht hochprocentige Amalgame bilden, durch deren Verdünnung das Amalgam magnetischer wird, noch darauf, dass sich metallisches Nickel ausscheidet, bez. nicht gelöst wird. Im ersteren Falle müssten sich, um die bedeutend grössere Magnetisirbarkeit zu erklären, in der Quecksilberschicht stellenweise Amalgame von sehr hohem Nickelgehalte (bis 15 Proc.) gebildet haben, diese hätten aber, da sie hart sind, bei dem aller 20—30 Min. stattfindenden Umrühren sicher bemerkt werden müssen. Hätte sich im anderen Falle metallisches Nickel frei in einem verdünnteren Amalgame befunden, so wäre das „stark“ magnetische Nickelamalgam ganz gewiss weicher gewesen wie das gleichprocentige „schwach“ magnetische 3,5 proc. Amalgam, um so mehr, als die Menge des freien metallischen Nickels bei der viel stärkeren Magnetisirbarkeit keine ganz geringe sein konnte. Gegen beide Annahmen spricht endlich noch die

Regelmässigkeit der Zunahme der Magnetisirbarkeit um das Doppelte.[1])

Aus diesen Versuchen und Ueberlegungen folgt, nach meiner Meinung, mit Sicherheit, dass die Verschiedenheit der magnetischen Eigenschaften des Nickelamalgams durch eine Veränderung seiner Molecularstructur veranlasst wird.

Verdünnt man das stärker magnetische 3,5 proc. Nickelamalgam mit den entsprechenden Mengen von Quecksilber zu Amalgamen von procentualisch geringerem Nickelgehalte und untersucht den Magnetismus derselben, so erhält man die in folgender Tabelle verzeichneten Werte für die Zugkraft.

Tabelle V.

Kraftlinienzahl	Zugkraft der Amalgame in g						
	(1′) 0,5 %	(2′) 1 %	(3′) 1,5 %	(4′) 2 %	(5′) 2,5 %	(6′) 3 %	(7′) 3,5 %
1400	0,030	0,084	0,120	0,144	0,180	0,225	0,255
3000	0,111	0,180	0,330	0,507	0,600	0,729	0,852
4200	0,180	0,375	0,675	0,885	1,080	1,320	1,521
5100	0,213	0,510	0,900	1,200	1,530	1,800	2,040
6350	0,240	0,690	1,245	1,665	2,040	2,460	2,820
7050	0,252	0,780	1,380	1,875	2,364	2,850	3,210
7400	0,264	0,840	1,479	2,010	2,490	3,060	3,420
7700	0,270	0,870	1,560	2,100	2,604	3,195	3,570
8000	0,270	0,900	1,620	2,211	2,703	3,360	3,810
8200	0,270	0,900	1,656	2,292	2,820	3,450	3,945
Consistenz der Amalgame	flüssig	zähflüssig	sehr zähflüssig	schlammig	breiig	lehmig	bröcklig fest

1) An dieser Stelle sei noch auf eine Abhandlung von W. Kerp u. W. Böttcher hingewiesen, die unter dem Titel „Zur Kenntnis der Amalgame“ in letzter Zeit und nach Abschluss meiner Arbeit in der Zeitschr. f. anorgan. Chem. Bd. 25. 1900 erschienen ist. Die Amalgame werden hiernach in Bezug auf ihr Verhalten den Lösungen gleichgestellt und die Gesetzmässigkeiten, also vor allen Dingen das Phasengesetz, welche für letztere gelten, finden deshalb auch Anwendung auf die Amalgame. Von diesem Standpunkte aus ist die Löslichkeit und die Veränderung der Zusammensetzung bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden für die Amalgame verschiedener Metalle; leider sind

In Fig. 6 sind die hierzu gehörigen Curven (1′, 2′, 3′—7′) aufgezeichnet. Vergleicht man die Zugkräfte dieser Amalgame

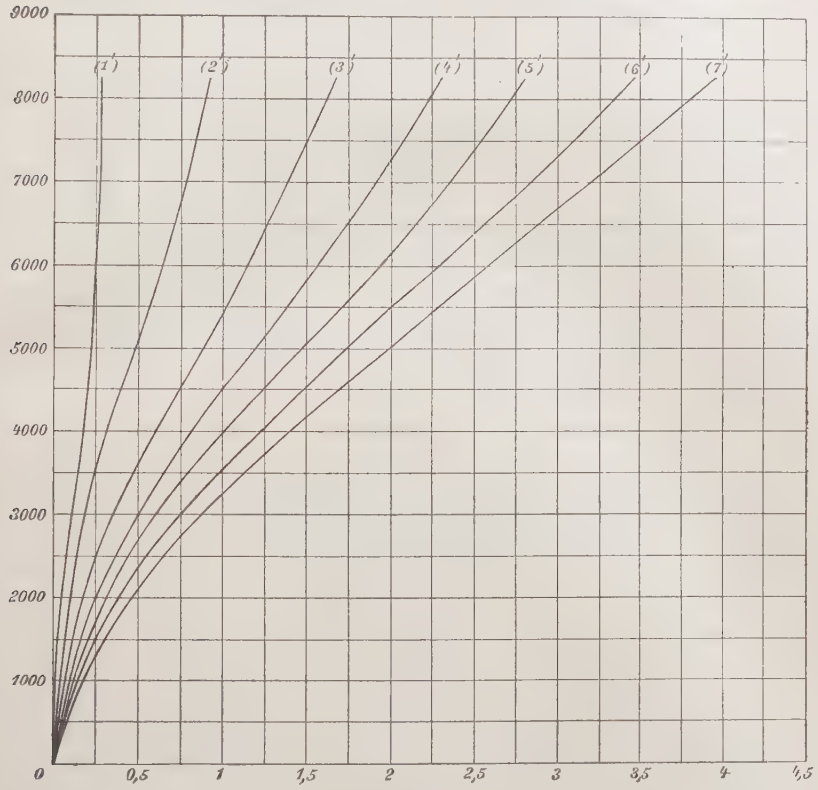

Fig. 6.

Abhängigkeit der Zugkraft von der Feldstärke (p. 30, Tab. V).

mit den in Tab. I angegebenen, so findet man, dass bei gleichem Nickelgehalte der Magnetismus der zuletzt untersuchten Amalgame ungleich grösser ist. Eine Zersetzung war bei diesem

jedoch gerade die ferromagnetischen Amalgame unberücksichtigt geblieben. Das Ergebnis der Untersuchung war folgendes: Mit flüssigen Amalgamen von entsprechender Concentration ist ein anderes festes Amalgam desselben Metalles von bestimmter Zusammensetzung im Gleichgewicht, letztere ist dagegen wieder von einer bestimmten Temperatur abhängig, mit anderen Worten: Die chemische Zusammensetzung der Amalgame kann sich unter Umständen ändern.

Verdünnen ebenfalls nicht nachzuweisen, dagegen wieder in Bezug auf die Consistenz eine Zunahme von Festigkeit.

Die verschiedene Magnetisirbarkeit bei gleicher Zusammensetzung, die schon mehrmals erwähnt worden ist, würde demnach nicht durch die Annahme von freiem Nickel im Amalgame, sondern mit viel grösserer Wahrscheinlichkeit dadurch zu erklären sein, dass dieselbe entstehen kann:

1. durch stellenweise Bildung von höherprocentigen Amalgamen,

2. durch Aenderung der Molecularstructur bei der Elektrolyse,

3. durch stellenweise Bildung von höherprocentigen Amalgamen, deren Molecularstructur ausserdem verändert wurde.

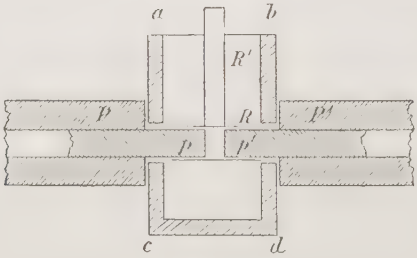

Fig. 7.

Diese Untersuchungen dürften ein Beitrag sein zu der Beantwortung der seiner Zeit von H. du Bois aufgeworfenen Frage nach der chemisch-physikalischen Zusammensetzung der Amalgame.

Es wurde nun untersucht, ob durch die Abkühlung der Nickelamalgame auf eine tiefe Temperatur eine Aenderung der Zugkräfte derselben zu bemerken ist. Zu diesen Untersuchungen diente der in vorstehender Fig. 7 angegebene Holzkasten *a*, *b*, *c*, *d*, der zwischen die Polschuhe *P*, *P'* gebracht wurde. Der Kasten hatte an zwei sich gegenüberliegenden Seiten je eine kreisförmige Ausbohrung. In diese passte ein Rohr *R* aus dünnem Kupferblech, in das die cylindrischen, in den Polschuhen *P*, *P'* verschiebbaren Polstücke *p*, *p'* hineingeschoben werden konnten. Auf das Kupferrohr *R* war ein zweites Rohr *R'* aufgesetzt. Der Kasten war aussen mit

dickem Filz umgeben und wurde durch einen Deckel abgeschlossen, der eine entsprechende Ausbohrung für das Kupferrohr R' hatte.

Der Hohlraum des Holzkastens wurde mit Kohlensäureschnee ausgefüllt, hierauf der Amalgamcylinder, welcher schon vorgekühlt war, an die Federwaage gehangen und in das Rohr R' hineingebracht, sodass sich sein unteres Ende wieder genau in der Mitte der Pole p, p' befand.

Nach Erregung des Magneten konnte weder eine Vergrösserung noch eine Verkleinerung der Zugkräfte bei dieser Temperatur von ca. -78^0 nachgewiesen werden.

Aus den Werten für die Zugkräfte der Amalgame kann man nach der Formel

$$x = \frac{2\,g\,p}{M^2 \,.\, q}$$

die Susceptibilität (Magnetisirungszahl) der letzteren berechnen. Dieselbe ist nur für die in Tab. II aufgeführten, durch Elektrolyse dargestellten Amalgame berechnet worden, da nur deren chemische Zusammensetzung vollständig klar ist; folgende Werte wurden erhalten.

Tabelle VI.

Procentgehalt des Amalgams	Susceptibilität
0,5	$24{,}913 \,.\, 10^{-6}$
1	$49{,}297 \,.\, 10^{-6}$
1,5	$83{,}221 \,.\, 10^{-6}$
2	$121{,}916 \,.\, 10^{-6}$
2,5	$169{,}622 \,.\, 10^{-6}$
3	$249{,}133 \,.\, 10^{-6}$
3,5	$349{,}846 \,.\, 10^{-6}$
[3,5]	$[672{,}199 \,.\, 10^{-6}]$

Die Susceptibilität der Amalgame wurde bei einer Feldstärke von 8000 C.G.S.-Einheiten berechnet. Die Curve in Fig. 8 stellt die Abhängigkeit der Susceptibilität von der Concentration der Amalgame dar, sie weicht, wie man sieht, be-

deutend von einer Geraden ab, die sich ergeben müsste, wenn die Magnetisirbarkeit gleichmässig mit dem Nickelgehalte zunähme. Zur Vergleichung der für die Nickelamalgame gefundenen

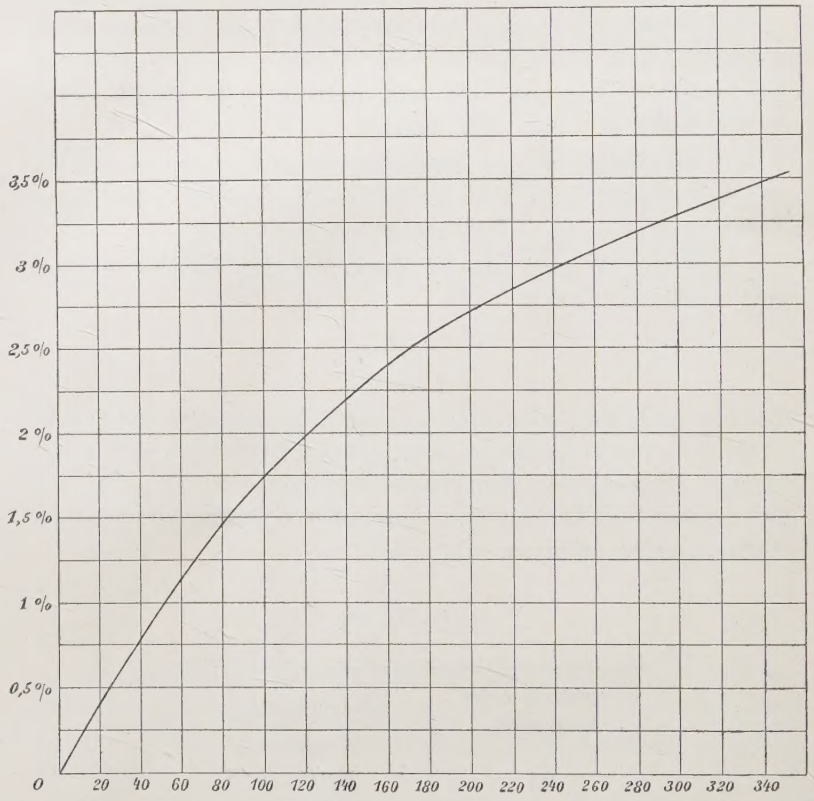

Fig. 8.

Abhängigkeit der Susceptibilität vom Nickelgehalte.

Werte für die Susceptibilität derselben mit der Susceptibilität von Metallsalzen sei noch erwähnt, dass G. Jäger und St. Meyer[1]) fanden für Manganchlorid

$$\varkappa = 20{,}8 \cdot 10^{-6}$$

und für Eisenchlorid

$$\varkappa = 47{,}47 \cdot 10^{-6}.$$

1) G. Jäger u. St. Meyer, Wied. Ann. **67.** p. 709. 1899.

Die in vorliegender Arbeit gewonnenen

Resultate

seien im Folgenden kurz zusammengefasst:

Das Nickelamalgam ist eine chemische Verbindung von glänzendem bis grauem Aussehen, die sich durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft in verhältnismässig kurzer Zeit zersetzt. Das Amalgam wird am zweckmässigsten durch Elektrolyse dargestellt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur schwach *ferro*magnetisch und sein Magnetismus von der Molecularstructur abhängig, die sich unter gewissen Umständen ändert. Eine Veränderung der magnetischen Eigenschaften des Amalgams bei tiefen Temperaturen (bis -78^0) ist nicht nachzuweisen. Zur Messung des Magnetismus sind die üblichen magnetometrischen und ballistischen Untersuchungsmethoden nicht anwendbar, dagegen liefert die Untersuchung der Zugkraft des Amalgams in das magnetische Feld brauchbare Resultate.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Hrn. Prof. Dr. Wachsmuth für die Anregung zu dieser Arbeit und dem Director des Physikalischen Instituts, Hrn. Prof. Dr. phil. et med. Matthiessen für die Bereitwilligkeit, mit der er mir die erforderlichen Apparate zur Verfügung stellte, meinen ergebensten Dank auszusprechen.